

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-035255

(43)Date of publication of application : 09.02.2001

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
H01B 1/00
H01L 21/28
H01L 21/283
H01L 21/3205

(21)Application number : 11-207577

(71)Applicant : VACUUM METALLURGICAL CO LTD
ULVAC JAPAN LTD

(22)Date of filing : 22.07.1999

(72)Inventor : AARIPPU KUTOURUKU
ODA MASAOKI
YAMAKAWA HIROYUKI
MURAKAMI HIROHIKO

(54) SILVER SUPERFINE PARTICLE INDEPENDENTLY DISPERSED SOLUTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver-containing superfine particle dispersed solution having low electric resistance at an LSI operating temperature capable of forming a conductive uniform fine pattern by mixing an organic solvent which hardly evaporates at room temperature but evaporates in silver wiring with silver-containing superfine particles having a specified particle size or less, covering the surfaces of the superfine particles with the organic solvent to independently disperse the superfine particles.

SOLUTION: A silver-containing fine particle has a particle size of 0.01 μm or smaller and a viscosity at room temperature of 50 cp or lower. As the organic solvent, which preferably evaporates at 150° C or higher, mineral split, tridecane, dodecylbenzene, mixtures thereof, or their mixtures with α -terpineol is preferably used. Furthermore, hydrocarbon having 5 or more carbon atoms, alcohol, ether, ester, ketone, organic nitride, organic silicon compound, organic sulfur compound or a mixture thereof can be properly mixed. The silver-containing ultrafine particle is desirably formed of silver, silver oxide or a mixture thereof, and the concentration is desirably set to 15-50 wt.%.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-35255

(P 2 0 0 1 - 3 5 2 5 5 A)

(43) 公開日 平成13年2月9日 (2001. 2. 9)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01B 1/22		H01B 1/22	A 4M104
1/00		1/00	F 5F033
H01L 21/28	301	H01L 21/28	301 Z 5G301
21/283		21/283	A
21/3205		21/88	M
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全4頁)			

(21) 出願番号 特願平11-207577

(22) 出願日 平成11年7月22日 (1999. 7. 22)

(71) 出願人 000192372
真空冶金株式会社
千葉県山武郡山武町横田516番地
(71) 出願人 000231464
日本真空技術株式会社
神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
(72) 発明者 アーリップ・クトゥルク
千葉県八街市八街に106-16
(72) 発明者 小田 正明
千葉県八街市泉台2-2-4
(74) 代理人 100060025
弁理士 北村 欣一 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀超微粒子独立分散液

(57) 【要約】

【課題】 L S I 基板の微細な配線を形成するために平坦な膜を形成し、エッチング法によりパターンニングする方法、または前もって形成されたトレンチ、ビアホール、コンタクトホール等を完全に埋め込み、配線を形成することができ、より低抵抗で導電性の均一な微細パターンを形成することができる銀超微粒子独立分散液の開発。

【解決手段】 室温で蒸発し難くかつ半導体基板上に銀配線を形成する際の乾燥・焼成工程で蒸発するような有機溶媒中に、粒径0.01μm以下の銀含有超微粒子がその表面を該有機溶媒で覆われて個々に独立して分散しており、粘度が室温で50cP以下になるようにした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 室温で蒸発し難くかつ半導体基板上に銀配線を形成する際の乾燥・焼成工程で蒸発するような有機溶媒と、粒径0.01 μ m以下の銀含有超微粒子とを混合して形成され、該超微粒子の表面が該有機溶媒で覆われて個々に独立して分散しており、粘度が室温で50cP以下であることを特徴とする銀超微粒子独立分散液。

【請求項2】 前記有機溶媒が150℃以上で蒸発するものであることを特徴とする請求項1記載の銀超微粒子独立分散液。

【請求項3】 前記有機溶媒がミネラルスピリット、トリデカン、ドデシルベンゼン若しくはそれらの混合物、又はそれらに α -テルピネオール若しくは炭素数5以上の炭化水素、アルコール、エーテル、エステル、有機窒素化合物、有機ケイ素化合物、有機イオウ化合物を混合したものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の銀超微粒子独立分散液。

【請求項4】 前記銀含有超微粒子が、銀若しくは酸化銀又はそれらの混合物からなる超微粒子であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の銀超微粒子独立分散液。

【請求項5】 前記銀含有超微粒子の濃度が5～70wt%であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の銀超微粒子独立分散液。

【請求項6】 前記銀超微粒子独立分散液が、前記銀含有超微粒子以外に、銀の電ロマイグレーション(EM)耐性を向上させる金属又はこれらの金属を含む化合物、及び／又は銀への溶解度が低く、かつ半導体基板の絶縁層構成材料と反応しやすい金属又はこれらの金属を含む化合物を含有していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の銀超微粒子独立分散液。

【請求項7】 前記銀の電ロマイグレーション(EM)耐性を向上させる金属がパラジウム、チタンであることを特徴とする請求項6記載の銀超微粒子独立分散液。

【請求項8】 前記銀への溶解度が低く、かつ半導体基板の絶縁層構成材料と反応しやすい金属が、金、銅、アルミニウム、マグネシウム、スカンジウム、インジウム、亜鉛、ニッケル、白金、コバルト、ロジウム、イリジウム、バナジウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、クロム、タングステン、タンタル、ニオブ、ビスマス、鉛、ホウ素、ケイ素、スズ、バリウムから選ばれる少なくとも一種の金属であることを特徴とする請求項6記載の銀超微粒子独立分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、LSI基板などの半導体基板の微細な配線を形成するために平坦な膜を形成し、エッチング法によりパターンニングする方法または

前もって形成された微細なトレンチ、ビアホール、コンタクトホールを埋め込み、配線を形成するのに使用する銀超微粒子独立分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、LSI基板等の多層配線を形成する際に、導電性の均一な微細パターンを形成する金属ペーストとして、炭素数5以上のアルコール類、又は有機エステル類を含有する有機溶媒中に粒径1000Å

(0.1 μ m)以下の金属超微粒子がその表面を該有機溶媒で覆われて個々に均一に分散しているものが知られている(例えば、第2561537号特許公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、かかる従来技術の金属ペーストにおいては、次のような問題があった。すなわち、実用化が始まっている銅配線では、材料である銅はエッチング法によるパターンニングが不可能なものであり、そのために前もってトレンチ、ビアホール等の形成を行い、その中に銅材を埋め込む方法(ダマシン法)が採用されている。しかしながら、LSI基板の配線幅が0.25 μ m、0.18 μ mと微細化が進む中で、塗布された金属ペーストが配線溝内を十分に埋め込む前に乾燥が始まったり、また粘度が高いために、微細な溝内部を完全に埋め込むことが困難となっていた。また、銅はアルミニウムに比べ室温における電気抵抗は近いものの、電気抵抗の温度係数が大きく、LSIの動作温度(約150℃)においては抵抗がそれ程低くないため、期待される程のLSIに対する高速動作ができないことや、焼結過程で銅が酸化することを防止するために雰囲気調整をする必要があった。

【0004】 本発明は、かかる従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、銅では不可能なエッチングによるパターンニングも可能となり、または埋め込み配線形成法によって形成する場合においても、LSI基板の微細な配線溝、ビアホール、コンタクトホール等を、銅に比べ融点が低く、酸化しにくい銀又は銀合金を使用して、雰囲気調整をすることなく、大気中で加熱処理することにより、溝等の細部への再充填(リフロー)処理で完全に埋め込むことができ、銅に比べLSIの動作温度における電気抵抗が低く導電性の均一な微細パターンを形成することができる銀超微粒子独立分散液を提供することを課題としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の銀超微粒子独立分散液は、粘度が室温で50cP以下であり、室温で蒸発し難くかつ半導体基板上に銀配線を形成する際の乾燥・焼成工程で蒸発するような有機溶媒と、粒径0.01 μ m以下の銀含有超微粒子とを混合して形成され、該超微粒子の表面が該有機溶媒で覆われて個々に独立して分散しているものである。該有機溶媒は、150℃以上で蒸発するものであることが好ましい。該有機溶媒は、ミ

ネラルスピリット、トリデカン、ドデシルベンゼン若しくはそれらの混合物、又はそれらに α -テルピネオールを混合したものであることが望ましく、その他に、炭素数5以上の炭化水素、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、有機窒素化合物、有機ケイ素化合物、有機イオウ化合物若しくはそれらの混合物を、使用する銀超微粒子独立分散液の用途によって適宜混合することができる。前記銀含有超微粒子は、銀若しくは酸化銀(Ag_2O 、 Ag_2O 又は Ag_2O_3)又はそれらの混合物からなる超微粒子であることが望ましい。また、前記銀含有超微粒子の濃度は、5~70wt%、好ましくは15~50wt%である。前記銀超微粒子独立分散液の粘度は50cP以下、好ましくは10cP以下である。前記銀超微粒子独立分散液は、銀含有超微粒子以外に、銀の電クロマイグレーション(EM)耐性を向上させる金属又はこれらの金属を含む化合物を少なくとも一種含有していてもよい。この銀含有超微粒子以外の金属の具体的な例としては、例えばパラジウム、チタン等が挙げられる。さらに、前記銀超微粒子独立分散液は、銀含有超微粒子以外に、銀への溶解度が低く、かつ半導体基板の絶縁層構成材料と反応しやすい金属又はこれらの金属を含む化合物を少なくとも一種含有していてもよく、この金属元素が基材との界面に析出することにより基材との接着性が向上したり、銀原子が絶縁物中に拡散することが防止される。この銀含有超微粒子以外の金属の具体的な例としては、例えば、金、銅、アルミニウム、マグネシウム、スカンジウム、インジウム、亜鉛、ニッケル、白金、コバルト、ロジウム、イリジウム、バナジウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、クロム、タングステン、タンタル、ニオブ、ビスマス、鉛、ホウ素、ケイ素、スズ、バリウムから選ばれる金属が挙げられる。

【0006】

【実施例】以下、本発明の銀超微粒子独立分散液の実施例をその分散液の使用例と共に説明する。

(実施例1)ヘリウム圧力0.5 Torrの条件下で銀を蒸発させ、ガス中蒸発法により銀の超微粒子を生成する際に、生成過程の銀超微粒子にミネラルスピリットの蒸気を接触させて冷却回収し、溶媒中に独立した状態で分散している平均粒子径0.008 μm の銀超微粒子を20wt%含有する銀超微粒子独立分散液を作製した。この分散液は粘度が室温で5cPであった。

【0007】同様の方法で平均粒径0.006 μm のパラジウム超微粒子を20wt%含有するパラジウム超微粒子独立分散液を作製した。この分散液は粘度が室温で5cPであった。このパラジウム超微粒子独立分散液を上記銀超微粒子独立分散液と混合し、パラジウムが1.0wt%をしめるように銀・パラジウム混合液を作製した。

【0008】次いで、既に半導体素子が形成され、上部配線とのコンタクトのためにW(タングステン)ビアが

形成されたSi基板を用意した。このSi基板のビアの部分を除いた他の部分には、絶縁膜としての SiO_2 膜とその上に厚さ0.03 μm のTiNバリア膜が形成されている。

【0009】上記の基板をスピニングコートにセットして500rpmで回転させ、その上方から室温で上記の銀・パラジウム超微粒子独立分散液を滴下することによって、スピニングコートし、基板の表面に平坦な該分散液の液膜を形成した。この状態の基板を大気中、250℃の温度で、2分間加熱して有機溶媒を蒸発させ、次いで温度を300℃に上げて、10分間焼成した。かくして、銀超微粒子が相互に融着して、割れのない厚さ1 μm の銀・パラジウム合金薄膜が形成された。

【0010】その上にフォトリソ膜をコーティングし、銀・パラジウム膜をエッチングにより取り除きたい部分以外を残すようにフォトリソ膜のパターニング処理を行った。この基板を真空チャンバー内にセットし、チャンバー内を真空排気した後に、酸素と塩素とからなる混合ガス(10⁻⁴Torr)を導入し、高周波プラズマ処理を施して不用部分の銀・パラジウム膜を除去し、さらに銀・パラジウム膜上に残ったフォトリソ膜を取り除き、Wビア上に幅0.15 μm の銀配線を形成した。その比抵抗値は1.87 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。

(実施例2)実施例1で作製した銀・パラジウム超微粒子独立分散液を用いて、Si基板上に設けられたビアホールを処理した。このSi基板に形成されている絶縁膜としての SiO_2 膜には孔径0.15 μm (アスペクト比6.7)、0.25 μm (アスペクト比4)のビアホールが開けられており、ビアホールの内表面を含む基板の表面にはスパッタにより、WNのバリア膜が厚さ0.02 μm で形成されている。

【0011】上記の基板をスピニングコートにセットして500rpmで回転させ、その上方から室温で上記の銀・パラジウム超微粒子独立分散液を滴下することによって、スピニングコートした。ビアホール内にはこの分散液が充填され、基板の表面には平坦な該分散液の液膜が形成された。この状態の基板を大気中、250℃の温度で、2分間加熱して有機溶媒を蒸発させ、次いで温度を300℃に上げて、10分間焼成した。かくして、銀超微粒子が相互に融着して、ビアホール内が銀で空洞なく埋め込まれた縮みや割れのない銀薄膜が形成された。次いで、該ビアホールの内部以外の銀膜をCMP処理したところ、基板表面の余分な銀が除去され、ビアホール内に平坦な表面を有する銀薄膜が形成された。その比抵抗は1.87 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。

(実施例3)1Torrのヘリウムガス中に0.01Torrの O_2 ガスを混合した雰囲気下で銀を蒸発させて酸化銀(Ag_2O)の超微粒子を生成し、ドデシルベンゼンとフタル酸ジエチルとの混合蒸気に接触させて冷却し、平均粒径0.01 μm の酸化銀(Ag_2O)超微粒子

を 25 wt % 含有する室温での粘度 10 cP の酸化銀 (Ag₂O) 超微粒子独立分散液を作製した。また、この酸化銀 (Ag₂O) 超微粒子独立分散液と実施例 1 で作製した銀・パラジウム超微粒子独立分散液とを混合して、室温での粘度 7 cP の銀・パラジウム・酸化銀混合分散液を作製した。

【0012】次いで、上記分散液を用いて、実施例 2 と同様にして室温で基板のビアホールを埋め込み、銀・パラジウム膜を形成したところ、得られた薄膜は、いずれも焼結後も縮や割れが生じることもなく、その比抵抗は 1.87 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。

【実施例 4】実施例 1 における銀・パラジウム超微粒子独立分散液の代わりに、トリデカンとフェネトールとの混合溶媒を加えて濃度を 20 wt % とした銀・パラジウム超微粒子独立分散液に銅、アルミニウム、マグネシウム、スカンジウム、バナジウム、タンタル、ニオブ又はホウ素の有機化合物の添加されたものを作製した。この分散液の粘度は室温で 10 cP であった。

【0013】次いで、これらの分散液を用いて、TiN 等のバリア膜を形成する工程を省き、他は実施例 2 と同様にして基板のビアホールを埋め込み、銀膜を形成したところ、得られた薄膜は、焼結後も及び CMP による平坦化処理工程中も縮や割れが生じることもなく、基板との密着性も良好であり、絶縁膜である SiO₂ 中への銀原子の拡散もなく、その比抵抗は 1.87 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。

【実施例 5】実施例 1 のミネラルスピリットに α -テルピネオールを混合した溶媒中に分散させた室温での粘度 50 cP の銀超微粒子独立分散液を作製し、これを用いて、Si 基板上に配線パターンを形成した。この Si 基

板に形成されている絶縁膜としての SiO₂ 膜には幅 0.5 μm 、深さ 1 μm (アスペクト比 2) の溝がパターン状に形成されており、溝の内表面を含む基板の表面にはスパッタにより、WN バリア膜が厚さ 0.02 μm で形成されている。

【0014】上記の基板をスピニングコートにセットして 500 rpm で回転させ、その上方から上記の銀超微粒子独立分散液を滴下することによって、スピニングコートした。パターン状の溝内にはこの分散液が充填され、基板の表面には平坦な該分散液の液膜が形成された。この状態の基板を大気中、250℃の温度で、2 分間加熱して有機溶媒を蒸発させ、次いで温度を 300℃に上げて 10 分間焼成した。かくして、銀超微粒子が相互に融着して、溝内が銀で空洞なく埋め込まれた縮みや割れない銀薄膜が形成された。次いで、該溝の内部以外の銀膜を CMP 処理したところ、基板表面の余分な銀が除去され、溝内に平坦な表面を有する銀薄膜が形成された。その比抵抗は 1.87 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。

【0015】

【発明の効果】本発明の銀超微粒子独立分散液によれば、銅の場合に必要な雰囲気調整をしない大気中での焼成により銀膜形成が可能となり、アルミニウム配線形成で用いられている従来からのエッチング法により LSI 配線のパターンニングが可能となり、又銅配線形成で用いられるダマシン法によって LSI 基板の微細な配線溝、ビアホール、コンタクトホール等を完全に埋め込むことができ、LSI の動作温度 (150℃) において他の材料に比べ、より低抵抗で導電性の均一な微細パターンを形成することができる。

フロントページの続き

- (72) 発明者 山川 洋幸
茨城県つくば市東光台 5-9-7 日本真空技術株式会社筑波超材料研究所内
- (72) 発明者 村上 裕彦
茨城県つくば市東光台 5-9-7 日本真空技術株式会社筑波超材料研究所内

F ターム (参考) 4M104 BB08 BB30 BB33 DD51 FF18
FF22 HH01 HH09
5F033 HH14 HH33 JJ14 JJ19 JJ33
JJ34 MM01 MM12 MM13 NN06
NN07 PP26 QQ08 QQ12 QQ37
QQ48 QQ73 WW00 WW01 WW03
WW04 XX05 XX14 XX28
5G301 DA02 DA03 DA04 DA05 DA06
DA07 DA10 DA11 DA12 DA13
DA14 DA15 DA42 DD01 DD02